

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-114022

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)4月15日

C 08 G 2/38

NAZ

8215-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 生分解性ポリアセタールブロック共重合体

⑯ 特 願 平2-233325

⑰ 出 願 平2(1990)9月5日

⑱ 発 明 者 曾 根 辰 夫 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 畑 忠 重 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
⑳ 発 明 者 松 崎 一 彦 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
㉒ 代 理 人 弁理士 野崎 鏡也

明 細 書

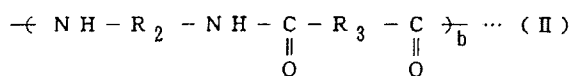
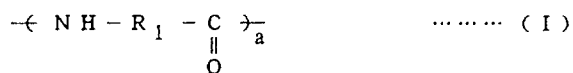
1. 発明の名称

生分解性ポリアセタールブロック共重合体

2. 特許請求の範囲

1. ポリアセタール(A)と、

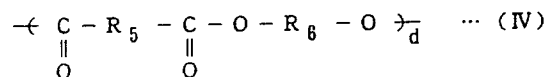
下記一般式(I), (II)



(式中R₁, R₂, R₃はアルキレン基又は置換アルキレン基を表わす。但し置換アルキレン基の水素がエステル基、アミドで置換された物であっても良い。a, b ≥ 1)

で示されるポリアミド、

及び下記一般式(III), (IV)



(式中R₄, R₅, R₆はアルキレン基又は置換アルキレン基を表わす。c, d ≥ 1)

で示されるポリエステル、

及び下記一般式(V)



(式中R₇は水素、アミド基、エステル基又はアルコキシ基を表わす。40 ≥ e ≥ 1)

で示される炭化水素

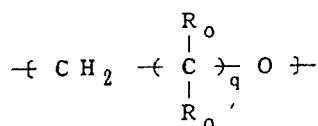
から成る群より選ばれる化合物(B)とから成るA-Bブロック共重合体であって、ポリアセタールブロック共重合体の数平均分子量が10000から500000の間にある生分解性ポリアセタールブロック共重合体。

2. ポリアセタール(A)がオキシメチレン単位

-(CH₂O)-の繰り返しより成るアセタールホモポリマーである請求項1記載の生分解性ポリアセタールブロック共重合体。

3. ポリアセタール(A)がオキシメチレン単位の

繰り返しより成る重合体中に下記オキシアルキレン単位



(式中 R_0 , R_0' は同一又は異なっていてよく、水素、アルキル基、又はアリール基を表わす。

$q = 1 \sim 5$)

がランダムに挿入された構造を有するアセタールコポリマーである請求項1記載の生分解性ポリアセタールブロック共重合体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、生分解性に優れたポリアセタールブロック共重合体に関する。さらに詳しくは、微生物等の酵素により、生分解、生崩壊するポリアセタールブロック共重合体であり、廃棄後に微生物等により自然分解するとともに、使用中はエンジニアリングプラスチックとして優れた特性を示

第18巻、第1967ページ(1980年))、低分子化したセルロースを含むポリウレタンがセルロース分解酵素の作用を受けて生分解されること〔「ジャーナル・オブ・マクロモレキュラー・サイエンス・アンド・ケミストリー(J. Macromol. Sci. Chem.)」A第10巻、第671ページ(1976年))、スチレンとデンプン又はセルロースとの共重合体が生分解性を有すること〔「ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス(J. Appl. Polym. Sci.)」第28巻、第2455ページ(1983年))などが報告されている。

他方、ポリアセタールについて天然高分子物質であるセルロースエステルを共重合させたグラフト共重合体法が知られている(特公昭46-22054号公報)。しかしながら、これはポリアセタール樹脂の流動特性、接着性、着色性などを改善することを目的としたものであって、生分解性を付与することを目的としたものではないため、ポリアセタール樹脂について、その生分解性を付与する試みはこれまで全くなされていなかった。

すポリアセタールブロック共重合体に関する。

〔従来の技術〕

近年、ポリアセタール樹脂は機械的特性、クリーブ特性、疲労特性及び電気的特性などに優れていることから、エンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において広く用いられ、その需要は増大する傾向にある。

ところで、プラスチックは、一般的に生分解性に欠き、自然界で分解されにくいと、最近、使用後の廃棄物処理の問題がクローズアップされてきており、ポリアセタール樹脂もその例外ではない。

従来、プラスチックに生分解性を付与したものとしては、セルロースやデンプンなどの天然高分子物質を分子中に導入したものが知られている。例えば低分子化したアミロースを含むポリウレタンが、アミロース分解酵素の作用により生分解されること〔「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス、ポリマー・ケミストリー・エディション(J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.)」

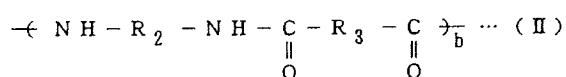
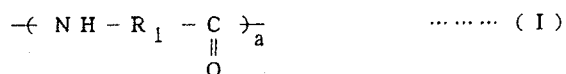
〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、優れた生分解性を有し、かつエンジニアリングプラスチックとしての物性を備えたポリアセタール樹脂を提供することを課題としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

本発明者らは、上記した課題を解決する為に鋭意検討した結果、ポリアセタールと特定の化合物、とから成るポリアセタールブロック共重合体が、優れた生分解性を有することを見出し本発明に至った。

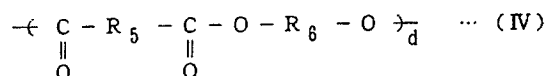
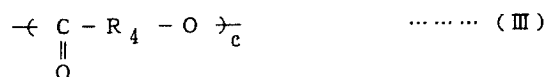
すなわち本発明は、ポリアセタール(A)と、下記一般式(I)、(II)



(式中 R_1 , R_2 , R_3 はアルキレン基又は置換アルキレン基を表わす。但し置換アルキレン基

の水素がエステル基、アミドで置換された物であつても良い。 $a, b \geq 1$)

で示されるポリアミド、及び下記一般式（Ⅲ）、
（Ⅳ）



(式中 R_4 , R_5 , R_6 はアルキレン基又は置換アルキレン基を表わす。 $c, d \geq 1$)

で示されるポリエステル、及び下記一般式（V）



(式中 R_7 は水素、アミド基、エステル基、又はアルコキシ基を表わす。 $40 \geq e \geq 1$)

で示される炭化水素から成る群より選ばれる化合物（Ｂ）とから成るＡ－Ｂブロック共重合体であって、ポリアセタールブロック共重合体の数平均分子量が１００００から５０００００の間にある生分解性ポリアセタールブロック共重合体を提供するもの

(式中 R_4 , R_5 , R_6 はアルキレン基又は置換アルキレン基を表わす。 $c, d \geq 1$)

で示されるポリエステル、及び下記一般式 (V)



(式中 R_7 は水素、アミド基、エステル基又はアルコキシ基を表わす。 $40 \geq e \geq 1$)

で示される炭化水素から成る群より選ばれる化合物（B）とから成るA-Bブロック共重合体である。

本発明でいうポリアセタールとは、アセタールホモポリマー、及びアセタールコポリマーを含むものである。

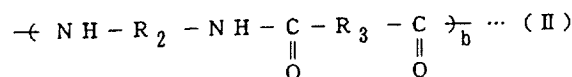
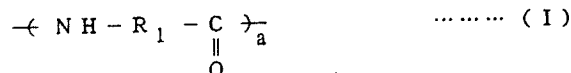
ここでいうアセタールホモポリマーとは、オキシメチレン単位 $\text{—(CH}_2\text{O)—}$ の繰返しより成る重合体であり、アセタールコポリマーとは、オキシメチレン単位より成る連鎖中に、下記オキシアルキレン単位

(以下余白)

である。

次に本発明の詳細を具体的に説明する。

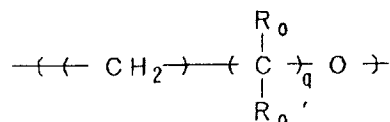
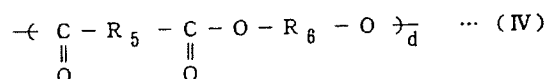
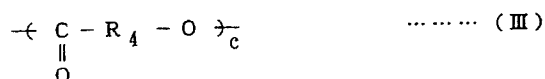
本発明のポリアセタールブロック共重合体は、
ポリアセタール（Ａ）と下記一般式（Ｉ），（Ⅱ）



(式中 R_1 , R_2 , R_3 はアルキレン基又は置換

アルキレン基を表わす。但し置換アルキレン基の水素がエステル基、アミドで置換された物であっても良い。 $a, b \geq 1$)

で示されるポリアミド、及び下記一般式(Ⅲ)、
(Ⅳ)



(式中 R_0 、 R_0' は同一又は異なってもよく、水素、アルキル基、アリール基より選ばれる。 $q=1\sim 5$)

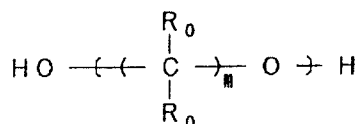
がランダムに挿入された構造を有する重合体である。

アセタールコポリマー中のオキシアルキレン単位の挿入率は、オキシメチレン単位 100モルに対して 0.05~50モル、より好ましくは 0.1~20モルである。

本発明のポリアセタールブロック共重合体のうち、重合直後にポリオキシメチレン鎖の末端にヒドロキシル基を有している場合は不安定である。ポリアセタールが、アセタールホモポリマーの場合は、末端のヒドロキシル基をエステル化、エーテル化、ウレタン化等の公知の方法を用いて、安定な基に変換後、実用に供される。またポリアセ

タールがアセタールコポリマーの場合は、アセタールホモポリマーと同様に処理するか、あるいは末端の不安定部分を加水分解によって除去した後、実用に供される。

本発明のポリアセタールブロック共重合体の構造は以下の方法で確認される。すなわちポリアセタールブロック共重合体を酸性水溶液中で加水分解せしめると、オキシメチレン単位の繰返しより成る部分はホルムアルデヒドとなり、アセタールコポリマー中に挿入されたオキシアルキレン単位の部分は、下式のアルキレングリコール

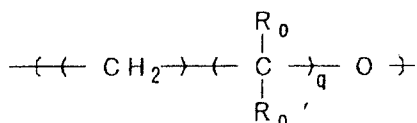


(式中 R_0 は前記の通りの意味を有する。 $m = 2 \sim 6$)

となる。

又、ポリアセタール(A)とブロックを成す化合物(B)は、ポリアセタールと化合物(B)と

セグメントには、アセタールホモポリマーとアセタールコポリマーとが含まれる。アセタールコポリマーにおいて、主としてオキシメチレン単位の繰返しよりなる重合体中に挿入されるべきオキシアルキレン単位は、一般式



(式 R_0 、 R_0' は同一又は異なってもよく、水素、アルキル基、アリアル基より選ばれる。

$q = 1 \sim 5$) で表わされる。

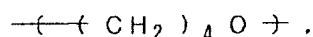
例えば

オキシエチレン単位 $\text{---} \left(\text{---} \text{CH}_2 \right)_2 \text{O} \text{---}$,

オキシプロピレン単位 $\text{---} \left(\text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CHO} \right) \text{---}$,

オキシトリメチレン単位 $\text{---} \left(\text{---} \text{CH}_2 \right)_3 \text{O} \text{---}$,

オキシテトラメチレン単位



の結合が切断される為下記式(VI)



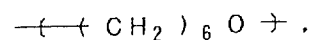
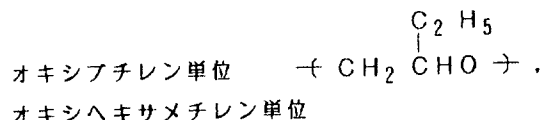
となる。(式中Xはヒドロキシル基、カルボキシル基、を含む末端グループを表わす。)

ホルムアルデヒド及びアルキレングリコールはガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー等の手段を用いて分析、定量される。また、式(IV)で表わされる化合物も液体クロマトグラフィー、IR、NMR、GPC等の手段を用いて分析、定量される。

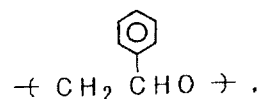
本発明のポリアセタールブロック共重合体の数平均分子量は、通常の高分子量のポリアセタールのそれと同じであるが、大体10000から500000の間である。数平均分子量の下限は、ポリアセタールブロック共重合体の物性より、また上限は、ポリアセタールブロック共重合体の成形加工性より制約される。

ポリアセタールブロック共重合体の数平均分子量は浸透圧法、末端基定量法を用いて決定される。

本発明のポリアセタールブロック共重合体のA

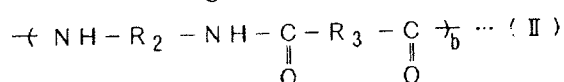
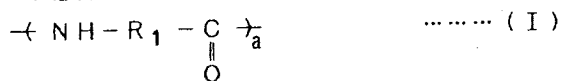


オキシフェニルエチレン単位



がある。これらのオキシアルキレン単位の中でも、ポリアセタール共重合体の物性を向上させる観点より、オキシエチレン単位及びオキシテトラメチレン単位が特に好ましい。

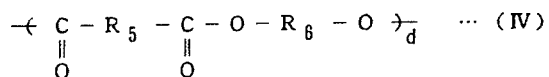
本発明のポリアセタールブロック共重合体において、ポリアセタール(A)とブロックを成している化合物(B)としては一般式(I)、(II)



(式中 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキレン基又は置換

アルキレン基を表わす。但し置換アルキレン基の水素がエステル基、アミドで置換された物であっても良い。a, b ≥ 1)

で示されるポリアミド、又は一般式 (Ⅲ), (Ⅳ)



(式中 R₄, R₅, R₆ はアルキレン基又は置換アルキレン基を表わす。c, d ≥ 1)

で示されるポリエステル、あるいは一般式 (Ⅴ)



(式中 R₇ は水素、アミド基、エステル基又はアルコキシ基を表わす。40 ≥ e ≥ 1)

で示される炭化水素である。

上記した一般式 (Ⅰ) で表わされるポリアミドの代表的な例としては、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン6オリゴマー、ナイロン11オリゴマー、ポリグリシン、ポリアラニン、ポリロイシン、ポ

リバリン、ポリ(グルタミン酸メチル)、ポリ(アスパラギン酸メチル)等が挙げられ、又一般式 (Ⅱ) で表わされるナイロン66等が挙げられる。

又、一般式 (Ⅲ) で表わされるポリエステル、代表的な例としては、ポリβ-ヒドロキシ酪酸、ポリβ-メチルβ-プロピオラクトン、ポリα-メチル-β-プロピオラクトン、ポリ乳酸、ポリグリコール酸等が挙げられ、一般式 (Ⅳ) で表わされるポリテトラメチレンコハク酸エステル、ポリエチレンアジピン酸エステル、ポリテトラメチレンアジピン酸エステル、ポリエチレンセバシン酸エステル、ポリテトラメチレンセバシン酸エステル等が挙げられる。

又、一般式 (Ⅴ) で表わされる炭化水素の代表的な例としては、デシルアルコール、ブチルアルコール、オクタデシルアルコール、ラウリルアミン、カプロン酸、吉草酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ω-ヒドロキシパルミチン酸メチル、ε-ヒドロキシカプロン酸メチル、等が挙げられる。

上記した一般式 I ~ V で示される化合物 (B) は、リパーゼ、プロテアーゼ、エステラーゼ、トリプシン、キモトリプシン、カルボキシペプチターゼ等の加水分解酵素により生分解されるという性質を有している。したがって、これら化合物 (B) を含有するブロックポリマーも生分解性を有する。

ここで上記したリパーゼの具体例としては、リゾブスデレマー (Rhizopus delemar) リパーゼ、アスペルギルスニガー (Aspergillus niger) リパーゼ、ペニシリウムロッキフォルチ (Penicillium roquefortii) リパーゼ等が挙げられ、又、プロテアーゼの具体例としてはアスペルギルスニガー (Aspergillus niger) プロテアーゼ等、エステラーゼの具体例としては、豚肝臓エステラーゼ等、トリプシンの具体例としては、豚膵臓トリプシン等、キモトリプシンの具体例としては豚膵臓キモトリプシン等が挙げられる。

一般式 (Ⅰ) ~ (Ⅳ) で表わされる化合物の数平均分子量は50~480000の範囲にあり、製造・精

製の容易さから 100~50000 の範囲のものが好ましい。

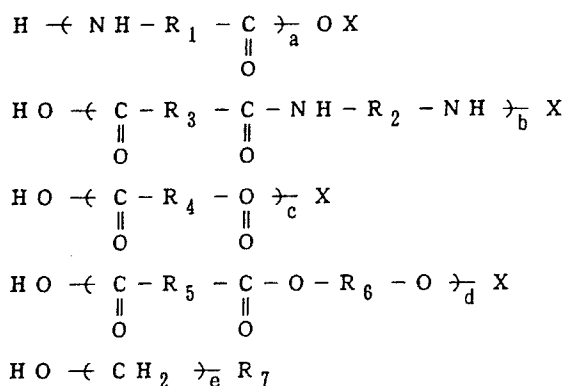
又一般式 (Ⅴ) で表わされる化合物の分子量は50~500 の範囲のものが好適に用いられる。

次に本発明のポリアセタールブロック共重合体の製法について説明する。

本発明のポリアセタールブロック共重合体は前記した一般式 (Ⅰ) もしくは (Ⅱ) で示されるポリアミド、または前記した一般式 (Ⅲ) もしくは (Ⅳ) で示されるポリエステル、または前記した一般式 (Ⅴ) で示される炭水化物であって、且つそれら化合物の片末端にヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基の何れかを有する化合物を分子量調節剤としてホルムアルデヒド、もしくはトリオキサンを単独重合させるか、あるいは前記分子量調節剤を用いてホルムアルデヒド、もしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることにより得られる。

本発明で分子量調節剤として使用される上記の化合物を構造式により例示すると下記の如くであ

る。

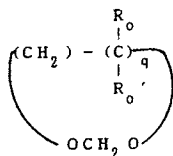


(式中 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$, a, b, c, d, e は前記の通りであり、 X はアルキル基、アセチル基、エーテル基、アミド基より成る群から選ばれたものを表わす。)

分子量調節剤は、重合に供されるに先立って、蒸留、吸着、乾燥等の手法によって精製されることが望ましい。また、これらの分子量調節剤は単独で用いることもできるし、或いは2種以上混合して重合に供することもできる。

(式中 R_0, R_0' は同一又は異なってもよく、水素、アルキル基、アリアル基より選ばれる。 $q = 1 \sim 5$)で表わされるアルキレンオキシドがある。例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エビクロルヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3,3-ビス(クロルメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、オキセパン等がある。これらのアルキレンオキシドの中でも特にエチレンオキシドが好ましい。

環状エーテルの第2のグループとしては、一般式

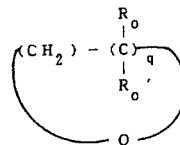


(式中 R_0, R_0' は同一又は異なってもよく、水素、アルキル基、アリアル基より選ばれる。 $q = 1 \sim 5$)で表わされる環状ホルマールがある。例えば、エチレングリコールホルマール、プロピレングリコールホルマール、ジエチレングリコー

ルホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,5-ペンタンジオールホルマール、1,6-ヘキサジオールホルマールがある。これらの環状ホルマールの中でも特にエチレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール及び1,4-ブタンジオールホルマールが好ましい。

本発明の共重合においては、ホルムアルデヒド、又はトリオキサンが出発原料として用いられる。ホルムアルデヒド、トリオキサンは、十分に精製されていることが好ましい。これらの出発原料は、主としてカチオン重合触媒を用いて、環状エーテルと共重合される。

これらの出発原料と共重合されるべき環状エーテルの第1のグループとしては、一般式、



ルホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,5-ペンタンジオールホルマール、1,6-ヘキサジオールホルマールがある。これらの環状ホルマールの中でも特にエチレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール及び1,4-ブタンジオールホルマールが好ましい。

環状エーテルは、出発原料100重量部に対して好ましくは0.03~100重量部、より好ましくは0.1~50重量部が用いられる。

本発明の単独重合、共重合に用いられるアニオン重合触媒、カチオン重合触媒は次のような化合物である。

アニオン重合触媒の代表的なグループとしては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、ナトリウム-ナフタリン、カリウム-アントラセン等のアルカリ金属錯化合物、水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物、水素化カルシウム等のアルカリ土類金属水素化物、ナトリウムメトキシド、カリウムt-ブトキシド等のアルカリ金属アルコ

キシド、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等のカルボン酸アルカリ金属塩、カブロン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等のカルボン酸アルカリ土類金属金属塩、*n*-ブチルアミン、ジエチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン等のアミン、アンモニウムステアレート、テトラブチルアンモニウムメトキシド、ジメチルジステアリルアンモニウムアセテート等の第4級アンモニウム塩、テトラメチルホスホニウムプロピオネート、トリメチルベンジルホスホニウムエトキシド等のホスホニウム塩、トリブチル錫クロライド、ジエチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメトキシド等の四価有機錫化合物、*n*-ブチルリチウム、エチルマグネシウムクロライド等のアルキル金属等がある。

カチオン重合触媒としては、四塩化錫、四臭化錫、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三塩化バナジウム、五弗化アンチモン、三弗化ホウ素、三弗化ホウ素ジエチルエーテレート、三弗化ホウ素アセチックアンハイドレート、三弗

化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三弗化ホウ素配位化合物等のいわゆるフリーデル・クラフト型化合物、過塩素酸、アセチルパークロレート、ヒドロキシ酢酸、トリクロル酢酸、*p*-トルエンスルホン酸等の無機酸及び有機酸、トリエチルオキソニウムテトラフロロボレート、トリフェニルメチルヘキサフロロアンチモネート、アリルジアゾニウムヘキサフロロホスフェート、アリルジアゾニウムテトラフロロボレート等の複合塩化合物、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド等のアルキル金属等があげられる。

これらのアニオン重合触媒、カチオン重合触媒は、出発原料 100重量部に対し、通常0.0005〜5重量部の範囲で用いられる。単独重合または共重合は、無溶媒もしくは有機媒体中で行なわれる。

本発明において用いることのできる有機媒体としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トル

エン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、トリクロルエチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素、クロルベンゼン、*o*-ジクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素がある。これらの有機媒体は単独で用いても良く、或いは2種以上混合して用いても差し支えない。分子量調節剤は反応系中に均一に溶解もしくは分散されて用いられる。分子量調節剤の系中における濃度は、所望するポリアセタールブロック共重合体の分子量の要求に応じて、容易に実験によって決定することができる。

反応温度は通常−30℃〜230℃の間で設定されるが、無溶媒の場合には20〜210℃の間がより好ましく、有機媒体を使用する場合には−10〜120℃の間がより好ましい。

反応時間については特に制限はないが、5秒〜300分の間で設定される。

所定時間の経過後、反応系中に重合停止剤が添加されて単独重合もしくは共重合は終了する。得

られた重合体は、不安定末端を加水分解にて除去するか、或いは不安定末端をエステル化等の方法で封鎖するかによって安定化される。安定化されたポリアセタールブロック共重合体は、安定剤等が添加され実用に供される。

(実施例)

次に実施例によって本発明を具体的に説明するが本発明はこれらの例によって制限されるものではない。

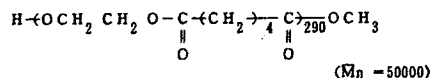
なおポリアセタールブロック共重合体の生分解性は次に示す方法により評価した。

すなわち30℃恒温下、純水 100mlに酵素50mgを加えpH=6とし、厚さ 0.1mmのフィルムにしたポリアセタールブロック共重合体20mgを浸せし、フィルムの重量が半分に減少する日数を求めた。この値が小さいほど生分解性に優れていることを示す。酵素としてはリゾプスデレマー (*Rhizopus delamar*)リパーゼ、アスペルギルスニガー (*Aspergillus niger*)プロテアーゼ、豚肝臓トリプシン、豚肝臓キモトリプシンを用いた。

実施例 1

(1) ポリアセタールブロック共重合体の製造

1時間当たり 300gr のホルムアルデヒドガスを 1.00×10^{-4} mol / l のテトラブチルアンモニウムアセテート、分子量調節剤として 4.80×10^{-3} mol / l の

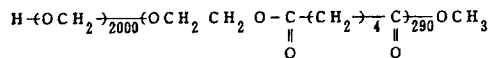


を含有するトルエン1000gr中に導入した。

ホルムアルデヒドの供給と同時に 1.0×10^{-4} mol / l のテトラブチルアンモニウムアセテート、 4.80×10^{-3} mol / l の分子量調節剤を含むトルエンを1時間当たり1000grの割合で4時間連続して供給した。ホルムアルデヒドも1時間当たり 300 grの割合で供給し、この間重合温度を60℃に維持した。重合体を含むトルエンを供給量に見合って連続的に抜き出し、重合体はろ過により分離した。重合体をアセトンで十分洗浄後60℃にて真空乾燥して2160gの重合体を得た。

50gr、無水酢酸 500gr、酢酸ソーダ 0.1grと共に 139℃にて3時間加熱して末端アセチル化を行ない、重合体46grを回収した。次いでこの重合体の赤外線吸収スペクトル分析を行ない、エステル基の定量を行なった結果、エステル基はホルムアルデヒド1モルに対して 27.31×10^{-2} モル検出された。この分析で定量されたエステル基は分子量調節剤に由来するエステル基及び(1)で得られた重合体の末端ヒドロキシル基に対応したエステル基 $-(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OCH}_3)$ を含有するものである。

以上の分析結果より、(1)で得た重合体のオキシメチレン鎖の数平均分子量は60000であり、下記の構造を有する、数平均分子量が110000の重合体である。



(3) ポリアセタールブロック共重合体の生分解性

このポリアセタールブロック共重合体重量半減

(2) ポリアセタールブロック共重合体の構造確認

(1)で得たポリアセタールブロック共重合体5grを 0.1N塩酸水溶液95grに分散させ、90℃にて2時間加熱した。この加熱操作より、オキシメチレン単位の繰返しよりなる部分は完全に加水分解を受けホルムアルデヒドに戻った。一方この条件下では、分子量調節剤は加水分解を受けない。次いでこの溶液を 0.5Nカ性ソーダ水溶液で中和後、常圧にて溶液を蒸発せしめ、続いてテトラヒドロフランを50gr加えて抽出操作を行なった。抽出液を液体クロマトグラフィーを用いて定量すると分子量調節剤がホルムアルデヒド1モルに対して 4.70×10^{-4} モル検出された。

(1)で得たポリアセタールブロック共重合体の赤外線吸収スペクトル分析を行ないエステル基の定量を行なったところ、分子量調節剤に由来するエステル基が、ホルムアルデヒド1モルに対して 27.26×10^{-2} モル検出された。

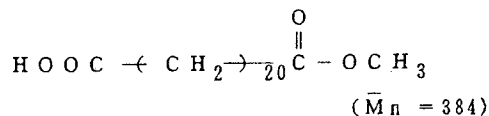
又 (1)で得たポリアセタールブロック共重合体

期はリゾプスデレマー (Rhizopus delemar) リパーゼによる試験で3日であり生分解性に優れたものであった。

実施例 2

(1) ポリアセタールブロック共重合体の製造

2枚のΣ型攪拌羽根を有するニーダーに十分精製されたトリオキサン 500gr、エチレンオキシド 10gr及び分子量調節剤として

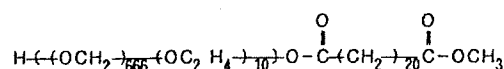


を96gr仕込み、70℃に加熱した。次いでこのニーダーに三弗化ホウ素ジブチルエーテレート0.25grを加え35分間加熱した。その後直ちに重合を停止させるべく、トリブチルアミン10grを加えた。ニーダーより内容物を取り出し、アセトンで洗浄してポリアセタールブロック共重合体 580grを得た。

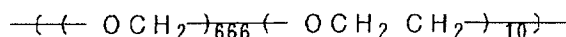
(2) ポリアセタールブロック共重合体の構造の確認

(1)で得たポリアセタールブロック共重合体中のオキシエチレン単位の挿入率は、1.50モル/100モル・オキシメチレン単位との結果を得た。またこの重合体中の分子量調節剤は、 150×10^{-4} モル/モル・ホルムアルデヒドであった。

(1)で得たポリアセタールブロック共重合体の末端ヒドロキシル基をアセチル化することによって定量したところ、 140×10^{-4} モル/モル・ホルムアルデヒドの結果を得た。この重合体のオキシメチレン鎖の数平均分子量は20000であり、下記の構造を有する、数平均分子量が20384の重合体である。



(構造式

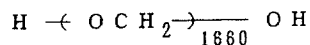


は666モルのオキシメチレン単位に10モルのオキシエチレン単位が挿入されていることを示す

実施例1で用いた試薬のうち、分子量調節剤として水を用いた他は全て実施例1と同様に操作した。

(2) ポリアセタールの構造確認

実施例1と同じ方法を用いて(1)で得られた重合体を解析したところ、オキシメチレン鎖の数平均分子量は50000であり下記の構造を有するものであった。



(3) ポリアセタールの生分解性

(1)で得られたポリアセタールの重量半減期はリゾプスデレマー(Rhizopus delemar)リパーゼにおいて135日、アスペルギルスニガー(Aspergillus niger)プロテアーゼで133日、豚膵臓トリプシンで130日、豚肝臓キモトリプシンで129日であり、いずれの酵素においても生分解性は不良であった。これは酵素分解を受ける化合物がポリアセタール中に含有されていない為である。

比較例 2

(1) ポリアセタールブロック共重合体の製造

ものであり、オキシエチレン単位のポリマー鎖中で分布を規定するものではない。]

(3) ポリアセタールブロック共重合体の生分解性

このポリアセタールブロック共重合体の重量半減期はリゾプスデレマー(Rhizopus delemar)リパーゼを用いた試験では4日であり生分解性に優れたものであった。

実施例 3~13

表1に示す種類の原料単量体及び分子量調節剤を用い、原料単量体としてホルムアルデヒドを用いる場合は実施例1と同様な操作を、トリオキサンを用いる場合は実施例2と同様な操作を行い、ポリアセタールブロック共重合体を製造した。

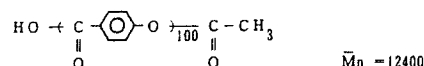
また、該表に、生分解性の評価に用いた酵素の種類と重量半減期の結果も併せて示した。

表1に示した如く、いずれのポリアセタールブロック共重合体も生分解性に優れたものであった。

比較例 1

(1) ポリアセタールの製造

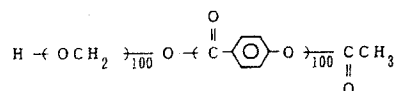
実施例1のうち分子量調節剤として、



を用いた他は実施例1と同様に操作した。

(2) ポリアセタールブロック共重合体の確認

実施例1と同じ方法を用いて(1)で得られた重合体を解析したところオキシエチレン鎖の数平均分子量は30000であり下記の構造を有する物であった。



(3) ポリアセタールブロック共重合体の生分解性

(1)で得られたポリアセタールブロック共重合体の半減期はリゾプスデレマー(Rhizopus delemar)リパーゼで183日、アスペルギルスニガー(Aspergillus niger)プロテアーゼで173日、豚肝臓キモトリプシンで157日、豚膵臓トリプシンで163日であった。いずれの酵素においても生分

解性は不良であった。これはポリアセタールとブロックを成す化合物が酵素分解を受けない為である。

比較例 3～4

表1に示す種類の原料単量体及び分子量調節剤を用い、原料単量体としてホルムアルデヒドを用いる場合は実施例1と同様な操作を、トリオキサンを用いる場合は実施例2と同様な操作を行い、ポリアセタールブロック共重合体を製造した。

また、該表に、生分解性の評価に用いた酵素の種類と重量半減期の結果も併せて示した。

表1に示した如く、いずれのポリアセタールブロック共重合体とも生分解性は不良である。これはポリアセタールとブロックを成す化合物が酵素分解を受けない為である。

(以下余白)

表 1

例	原料単量体	分 子 量 調 節 剤	ポリアセタールブロック共重合体	酵 素	半減期(日)
実施例3	ホルムアルデヒド	$\text{H} \leftarrow \text{NH} + \text{CH}_2 + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \text{CH}_3$ $\bar{M}_n = 762$	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 \leftarrow \text{NH} + \text{CH}_2 + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \text{CH}_3$ $\bar{M}_n = 15000$	アスペルギルスニガー(Aspergillus niger) プロテアーゼ	3
実施例4	ホルムアルデヒド	$\text{HO} \leftarrow \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{NH} + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \text{CH}_3$ $\bar{M}_n = 28000$	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 \leftarrow \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{NH} + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \text{CH}_3$ $\bar{M}_n = 41000$	リゾアステレマー(Rhizopus delemar)リパーゼ	4
実施例5	トリオキサン エチレン オキシド	$\text{HO} \leftarrow \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \text{CH}_3$ $\bar{M}_n = 17400$	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4 \leftarrow \text{O} + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \text{CH}_3$ $\bar{M}_n = 47000$	"	3
実施例6	ホルムアルデヒド	$\text{H} \leftarrow \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \text{OCH}_3$ $\bar{M}_n = 8600$	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 \leftarrow \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \text{OCH}_3$ $\bar{M}_n = 68500$	"	2
実施例7	ホルムアルデヒド	$\text{HO} \leftarrow \text{CH}_2 + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \text{OCH}_3$ $\bar{M}_n = 350$	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \text{OCH}_3$ $\bar{M}_n = 30000$	"	5
実施例8	ホルムアルデヒド	$\text{HO} \leftarrow \text{CH}_2 + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \text{NHCCCH}_3$ $\bar{M}_n = 350$	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 \leftarrow \text{OCH}_2 \leftarrow \text{NHCCCH}_3$ $\bar{M}_n = 30000$	"	2
実施例9	ホルムアルデヒド	$\text{HO} \leftarrow \text{CH}_2 + \text{H}$ $\bar{M}_n = 85$	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 \leftarrow \text{CH}_2 \leftarrow \text{H}$ $\bar{M}_n = 30000$	"	2
実施例10	トリオキサン	$\text{HO} \leftarrow \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{O} + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \text{CH}_3$ $\bar{M}_n = 210$	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 \leftarrow \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CHO} + \underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} + \text{CH}_3$ $\bar{M}_n = 60000$	"	8

表 1 (続き)

例	原料単量体	分子鎖調節剤	ポリアセタールブロック共重合体	酵素	半減期(日)
実施例11	トリオキサン エチレン オキシド	$\text{HO} \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{CH} \text{---} \text{NH} \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$ $\text{Mn} = 60000$	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 \leftarrow \text{OC}_2\text{H}_4 \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{CH} \text{---} \text{NH} \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$ $\text{Mn} = 75000$	豚肝臓トリプシン	1
実施例12	トリオキサン	$\text{HO} \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{CH} \text{---} \text{NH} \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$ $\text{Mn} = 8550$	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{CH} \text{---} \text{NH} \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$ $\text{Mn} = 38550$	豚肝臓キモトリプシン	2
実施例13	ホルム アルデヒド	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{OCH}_3$ $\text{Mn} = 400000$	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 \leftarrow \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{OCH}_3$ $\text{Mn} = 49000$	リゾプステレマー(Rhizopus delemar)リパーゼ	1
比較例3	ホルム アルデヒド	$\text{HO} \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$ $\text{Mn} = 19000$	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$ $\text{Mn} = 34000$	リゾプステレマー(Rhizopus delemar)リパーゼ アスペルギルスニガー(Aspergillus niger) プロテアーゼ 豚肝臓トリプシン 豚肝臓キモトリプシン	201 200 196 183
比較例4	トリオキサン	$\text{HO} \leftarrow \text{CH}_2 \text{CH}_2 \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$ $\text{Mn} = 2240$	$\text{H} \leftarrow \text{OCH}_2 \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{CH}_2 \text{CH}_2 \leftarrow \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_3$ $\text{Mn} = 14000$	リゾプステレマー(Rhizopus delemar)リパーゼ アスペルギルスニガー(Aspergillus niger) プロテアーゼ 豚肝臓トリプシン 豚肝臓キモトリプシン	183 163 202 218

〔発明の効果〕

本発明のポリアセタールブロック共重合体は優れた生分解性を有し、廃棄物処理の問題をもたないという効果を有する。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 野崎 誠也

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成10年(1998)9月8日

【公開番号】特開平4-114022
 【公開日】平成4年(1992)4月15日
 【年通号数】公開特許公報4-1141
 【出願番号】特願平2-233325
 【国際特許分類第6版】

C08G 2/38 NAZ

【F I】

C08G 2/38 NAZ

予 定 補 正 書 (自発)

平成9年1月10日

特許庁長官 荒井 秀光 殿

1. 事件の表示 平成2年特許第233325号
2. 発明の名称 生分解性ポリアセタールブロック共重合体
3. 補正をする者
事件との関係 特許山頼人
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(003) 旭化成工業株式会社
代表者 弓倉 礼一
4. 代 理 人 郵便番号104
東京都中央区新富1丁目3番9号 アマイビル3階
電 話 03-3297 3607
FAX 03-3297-3608
非専士(7549) 野崎 鉄也
5. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄

B. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 明細書第7頁第10行～第13行にある

$\left[-\left(\text{CH}_2 \right)_n \text{R}_1 \right] \cdots \cdots (V)$

(式中R₁は水素、アミド基、エステル基、又はアルコキシ基を表わす。

(n≧1)

で示される炭化水素」を

$\left[-Y-\left(\text{CH}_2 \right)_n \text{R}_1 \right] \cdots \cdots (V)$

(式中R₁はアミド基、エステル基又はアルコキシ基を、Yはカルボニル基又はエーテル基を表わす。(n≧1))

で示される化合物」と補正する。

(3) 同第9頁第4行～第7行にある

$\left[-\left(\text{CH}_2 \right)_n \text{R}_1 \right] \cdots \cdots (V)$

(式中R₁は水素、アミド基、エステル基、又はアルコキシ基を表わす。

(n≧1)

で示される炭化水素」を

$\left[-Y-\left(\text{CH}_2 \right)_n \text{R}_1 \right] \cdots \cdots (V)$

(式中R₁はアミド基、エステル基又はアルコキシ基を、Yはカルボニル基又はエーテル基を表わす。(n≧1))

で示される化合物」と補正する。

(4) 同第15頁第10行～第13行にある

$\left[-\left(\text{CH}_2 \right)_n \text{R}_1 \right] \cdots \cdots (V)$

(式中R₁は水素、アミド基、エステル基、又はアルコキシ基を表わす。

(n≧1)

で示される炭化水素」を

$\left[-Y-\left(\text{CH}_2 \right)_n \text{R}_1 \right] \cdots \cdots (V)$

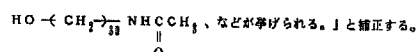
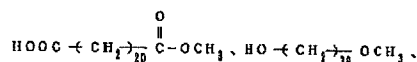
(式中R₁はアミド基、エステル基又はアルコキシ基を、Yはカルボニル基又はエーテル基を表わす。(n≧1))

で示される化合物」と補正する。

(5) 同第18頁第14行～第20行にある

「又、一般式(V)で表わされる炭化水素の代表的な例としては、デシルアルコール、………ε-ヒドロキシプロパン酸メチル、等が挙げられる。」を

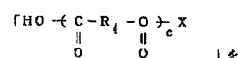
「又、一般式(V)で表わされる化合物の代表的な例としては、



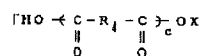
(6) 同第18頁第3行～第4行にある「又一般式(V)で表わされる化合物の分子量は10～110の範囲のものが好適に用いられる。」を削除する。

(7) 同第18頁第11行にある「炭水化物」を「化合物」と補正する。

(8) 同第19頁第4行にある



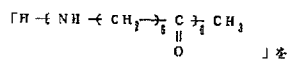
」を



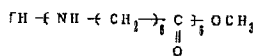
」と補正する。

(9) 同第32頁第9行にある「実施例3～13」を「実施例3～12」と補正する。

(10) 同第35頁表1の実施例3の分子重量範囲の欄にある



」を



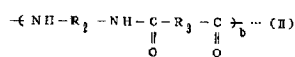
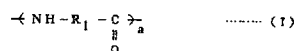
」と補正する。

【別紙】

特許請求の範囲

1. ポリアセタール(A)と、

下記一般式(I)、(II)

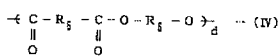
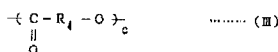


(式中R₁、R₂、R₃はアルキレン基又は置換アルキレン基を表わす。但し置換アルキレン基の水素がエステル基、アミドで置換された物であっても良い。

a、b≧1)

で示されるポリアミド、

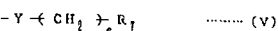
及び下記一般式(III)、(IV)



(式中R₄、R₅、R₆はアルキレン基又は置換アルキレン基を表わす。c、d≧1)

で示されるポリエステル、

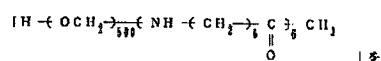
及び下記一般式(V)



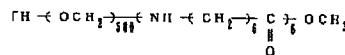
(式中R₇はアミド基、エステル基又はアルコキシ基、Yはカルボニル基又はエーテル基を表わす。f≧e≧1)

で示される化合物

(11) 同第36頁表1の実施例3のポリアセタールブロック共重合体の欄にある



」を



」と補正する。

(12) 同第36頁表1にある「実施例9の欄」を全削除する。

(13) 同第36頁表1の欄の欄にある「実施例10」を「実施例9」と補正する。

(14) 同第37頁表1(続き)の欄の欄にある「実施例11」を「実施例10」と補正する。

(15) 同第37頁表1(続き)の欄の欄にある「実施例12」を「実施例11」と補正する。

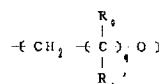
(14) 同第37頁表1(続き)の欄の欄にある「実施例13」を「実施例12」と補正する。

以上

から成る群より選ばれる化合物(B)とから成るA・Bブロック共重合体であって、ポリアセタールブロック共重合体の数平均分子量が14000から50000の間にあり、生分解性ポリアセタールブロック共重合体。

2. ポリアセタール(A)がオキシメチレン単位(-CH₂O)-の繰り返しより成るアセタールホモポリマーである請求項1記載の生分解性ポリアセタールブロック共重合体。

3. ポリアセタール(A)がオキシメチレン単位の繰り返しより成る重合体中に下記オキシアルキレン単位



(式中R₈、R₈'は同一又は異なってよく、水素、アルキル基、又はアシル基を表わす。q=1～5)

がランダムに導入された構造を有するアセタールポリマーである請求項1記載の生分解性ポリアセタールブロック共重合体。

4. 請求項1記載の一般式(I)及び(II)で表わされるポリアミドがナイロン6、ナイロン11、ナイロン6オリゴマー、ナイロン11オリゴマー、ポリグリスリン、ポリアラニン、ポリロイシン、ポリバリン、ポリ(グルタミン酸メチル)、ポリ(アスパラギン酸メチル)及びナイロン66である請求項1～3のいずれかに記載のポリアセタールブロック共重合体。

5. 請求項1記載の一般式(III)で表わされるポリエステルがポリβ-ヒドロキシ酸、ポリβ-メチルβ-プロピオラクトン、ポリα-メチルβ-プロピオラクトン、ポリ乳酸、ポリグリコール酸である請求項1～3のいずれかに記載のポリアセタールブロック共重合体。

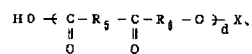
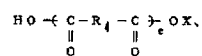
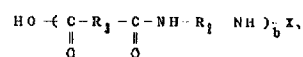
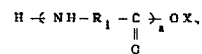
6. 請求項1記載の一般式(IV)がポリテトラメチレンコハク酸エステル、ポリエチレンジアピン酸エステル、ポリテトラメチレンジアピン酸エステル、ポリエチレンセバシン酸エステル、ポリテトラメチレンセバシン酸エステルである

請求項1～3のいずれかに記載のポリアセタールブロック共重合体。

7. 請求項1記載の一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)で表わされる化合物の数平均分子量が500～4000である請求項1～6のいずれかに記載のポリアセタールブロック共重合体。

8. 請求項1記載の一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)で表わされる化合物の数平均分子量が1000～5000である請求項1～7のいずれかに記載のポリアセタールブロック共重合体。

9. ポリアセタールブロック共重合体が、一般式



(式中 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキレン基又は置換アルキレン基を表わす。但し置換アルキレンの水素がエステル基、アミド基で置換されたものであってもよい。 R_4 、 R_5 、 R_6 はアルキレン基又は置換アルキレン基を、Xはアルキル基、アセチル基、エーテル基、アミド基より成る基から選ばれたものを表わす。

$a, b \geq 1, c, d \geq 1$)

から選ばれる化合物を分子量調節剤として用い、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、ホルムアルデヒド、もしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることにより得られる重合体である請求項1～9のいずれかに記載のポリアセタールブロック共重合体。